

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2008305662 (A)

Publication date: 2008-12-18

Inventor(s): MURAKAMI TAKASHI; KOTANI TORU; MIYAMOTO MASAYASU; OBANA YOSHIKI +

Applicant(s): SONY CORP +

Classification:

- international: **C01G53/00; C22C13/00; H01M10/36; H01M2/16; H01M4/38; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M4/62; H01M4/02; C01G53/00; C22C13/00; H01M10/36; H01M2/16; H01M4/38; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M4/62; H01M4/02**

- European:

Application number: JP20070151630 20070607

Priority number(s): JP20070151630 20070607

Abstract of **JP 2008305662 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having further superior cycle characteristics in respective charge voltages in the nonaqueous electrolyte secondary battery in which the charge voltage is set 4.25 V or more. ; SOLUTION: The nonaqueous electrolyte secondary battery is equipped with a positive electrode, a negative electrode, a nonaqueous electrolyte, and a separator. An open circuit voltage in a completely charged state per a pair of the positive electrode and the negative electrode is 4.25 to 6.00 V. This has a porous insulating layer containing an insulating metal oxide at least at one position between the positive electrode and the negative electrode, and the separator contains polyethylene and other materials, and has a trilaminar-structure. ; COPYRIGHT: (C)2009,JPO&INPIT

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-305662

(P2008-305662A)

(43) 公開日 平成20年12月18日(2008.12.18)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 5	4 G 0 4 8
HO 1M 2/16 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 0 2	5 H 0 2 1
HO 1M 4/38 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 0 3	5 H 0 2 9
HO 1M 4/58 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 4	5 H 0 5 0
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 2/16 L	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-151630 (P2007-151630)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成19年6月7日(2007.6.7)	(74) 代理人	100102141 弁理士 的場 基憲
		(72) 発明者	村上 隆 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	小谷 徹 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	宮本 昌泰 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニーエナジー・デバイス株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充電電圧を4.25V以上に設定した非水電解質二次電池においても、各充電電圧において、より優れたサイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】 非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを備えた非水電解質二次電池であって、一対の正極及び負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が4.25～6.00Vであり、正極と負極との間のうち少なくとも1つの位置に、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層を有し、セパレータが、ポリエチレンとその他の材料とを含有すると共に三層構造を有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、負極と、非水電解質と、セパレータと、を備えた非水電解質二次電池であって、
一対の正極及び負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が4.25～6.00Vであり、

上記正極と上記負極との間のうち少なくとも1つの位置に、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層を有し、

上記セパレータが、ポリエチレンとその他の材料とを含有すると共に、三層構造を有する、
ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

上記負極と上記セパレータとの間に、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層を有する、
ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

上記絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層が、アルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア及びジルコニアから成る群より選ばれた少なくとも1種のものを含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

上記絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層が、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、スチレンブタジエンゴム及びカルボキシメチルセルロースから成る群より選ばれた少なくとも1種のものを含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

上記負極が、黒鉛を含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】

上記負極が、平均粒径が10～30 μ mである黒鉛を含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】

上記負極が、黒鉛と、構成元素としてのケイ素及び／又はスズとを含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】

上記負極が、第1の構成元素と、第2の構成元素と、第3の構成元素とを含有し、
上記第1の構成元素は、スズであり、
上記第2の構成元素は、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、インジウム、セリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、ビスマス及びケイ素から成る群より選ばれた少なくとも1種のものであり、
上記第3の構成元素は、ホウ素、炭素、アルミニウム及びリンから成る群より選ばれた少なくとも1種のものである、
ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】

上記負極が、1,3-ブタジエンの共重合体構造を有する合成ゴムを含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】

上記負極が、カーボンファイバーを含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】

上記正極が、コバルトと、ニッケル、マンガン及び鉄から成る群より選ばれた少なくとも1種のものとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項12】

上記その他の材料が、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリイミド及びポリアクリロニトリルから成る群より選ばれた少なくとも1種のものを含む、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項13】

上記非水電解質が、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含有する、ことを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項14】

上記ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体が、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン及び/又は4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オンである、ことを特徴とする請求項13に記載の非水電解質二次電池。

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に係り、更に詳細には、一対の正極及び負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が4.25V以上の非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の携帯電子技術のめざましい発達により、携帯電話やノートブックコンピューターなどの電子機器は高度情報化社会を支える基盤技術と認知され始めた。また、これらの電子機器の高機能化に関する研究開発が精力的に進められており、これらの電子機器の消費電力も比例して増加の一途を辿っている。その反面、これらの電子機器は長時間の駆動が求められており、駆動電源である二次電池の高エネルギー密度化が必然的に望まれてきた。また、環境面の配慮からサイクル寿命の延命についても望まれてきた。

【0003】

電子機器に内蔵される電池の占有体積や質量などの観点より、電池のエネルギー密度は高いほど望ましい。現在では、リチウムイオン二次電池が優れたエネルギー密度を有することから、殆どの機器に内蔵されるに至っている。

【0004】

通常、リチウムイオン二次電池では、正極にはコバルト酸リチウム、負極には炭素材料が使用されており、作動電圧が4.2Vから2.5Vの範囲で用いられている。単電池において、端子電圧を4.2Vまで上げられるのは、非水電解質材料やセパレータなどの優れた電気化学的安定性によるところが大きい。

【0005】

一方、従来最大4.2Vで作動するリチウムイオン二次電池では、正極に用いられるコバルト酸リチウムなどの正極活物質は、その理論容量に対して6割程度の容量を活用しているに過ぎない。このため、更に充電電圧を上げることにより、残存容量を活用することが原理的に可能である。実際に、充電時の電圧を4.25V以上にすることにより、高エネルギー密度化が発現することが知られている(特許文献1参照。)

【特許文献1】国際公開第03/019713号パンフレット

【0006】

しかし、充電電圧を4.25V以上に設定したリチウムイオン二次電池では、特に正極表面近傍における酸化雰囲気が強まる結果、セパレータが酸化分解されてしまい、サイクル特性が低下するという問題点があった。

【0007】

そこで、充電電圧を4.25V以上に設定したリチウムイオン二次電池において、セパレータとしてポリエチレン以外に、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリル等の材料を含ませるこ

とにより、セパレータの酸化分解を抑制することが提案されている（特許文献2参照。）

。【特許文献2】特開2006-286531号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記特許文献2に記載のセパレータを適用したリチウムイオン二次電池においては、セパレータで酸化による内部ショートは防げるが、ショート時の熱収縮、大電流ショートが防げないという問題点があった。

【0009】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、充電電圧を4.25V以上に設定した非水電解質二次電池においても、各充電電圧において、より優れたサイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねたところ、正極と負極と非水電解質とセパレータとを備えた非水電解質二次電池において、一対の正極及び負極当たりの完全充電状態における開回路電圧を4.25～6.00Vとし、正極と負極との間のうち少なくとも1つの位置に絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層を設け、セパレータをポリエチレンとその他の材料とを含有すると共に三層構造を有するものとするなどにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明の非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを備えた非水電解質二次電池であって、一対の正極及び負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が4.25～6.00Vであり、該正極と該負極との間のうち少なくとも1つの位置に、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層を有し、該セパレータが、ポリエチレンとその他の材料とを含有すると共に三層構造を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、正極と負極と非水電解質とセパレータとを備えた非水電解質二次電池において、一対の正極及び負極当たりの完全充電状態における開回路電圧を4.25～6.00Vとし、正極と負極との間のうち少なくとも1つの位置に絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層を設け、セパレータをポリエチレンとその他の材料とを含有すると共に三層構造を有するものとしたため、充電電圧を4.25V以上に設定した非水電解質二次電池においても、各充電電圧において、より優れたサイクル特性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の非水電解質二次電池について説明する。なお、本明細書及び特許請求の範囲において、含有量や濃度などについての「％」は特記しない限り質量百分率を表すものとする。

【0014】

上述の如く、本発明の非水電解質二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、セパレータとを備えた非水電解質二次電池であって、一対の正極及び負極当たりの完全充電状態における開回路電圧が4.25～6.00Vであり、正極と負極との間のうち少なくとも1つの位置に、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層を有し、セパレータが、ポリエチレンとその他の材料とを含有すると共に三層構造を有するものである。

このような構成とすることにより、より優れたサイクル特性を有するものとなる。

また、微小ショート等により非水電解質二次電池が発熱した際に、セパレータの熱収縮

に伴って起こり得る大電流シュートを抑制し得るという好ましい効果が得られることもある。

【0015】

また、本発明の非水電解質二次電池の第1の好適形態は、負極とセパレータとの間に、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層を有するものである。

このような構成とすることにより、より優れたサイクル特性を有するものとなる。更に、特に充電電圧が4.25V以上に設定されている非水電解質二次電池においても、強い衝撃時における安全性を確保することができる。

【0016】

更に、本発明の非水電解質二次電池の第2の好適形態は、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層が、アルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア又はジルコニア、及びこれらの任意の組合せに係る絶縁性の金属酸化物を含有するものである。

このような構成とすることにより、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。

【0017】

また、本発明の非水電解質二次電池の第3の好適形態は、絶縁性の金属酸化物を含む多孔質絶縁層が、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、スチレンブタジエンゴム又はカルボキシメチルセルロース、及びこれらの任意の組合せに係るものを含有するものである。

このような構成とすることにより、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。

【0018】

更に、本発明の非水電解質二次電池の第4の好適形態は、負極が、平均粒径が10～30 μm である黒鉛を含有するものである。

このような構成とすることにより、黒鉛の粒径が大きすぎることに非水電解質との界面が十分に形成できないことや、小さすぎることに非水電解質の過剰な分解反応が起こることを抑制ないし防止できるため、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。

【0019】

また、本発明の非水電解質二次電池の第5の好適形態は、負極が、黒鉛と、構成元素としてのケイ素及びスズのいずれか一方又は双方とを含有するものである。

このような構成とすることにより、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。また、エネルギー密度を更に向上させることができる。

【0020】

更に、本発明の非水電解質二次電池の第6の好適形態は、負極が、1,3-ブタジエンの共重合体構造を有する合成ゴムを含有するものである。

このような構成とすることにより、負極活物質や必要に応じて添加される導電剤との結着性を向上させることで、負極が膨張した際にも剥離を抑制することが可能となるため、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。

【0021】

また、本発明の非水電解質二次電池の第7の好適形態は、負極が、カーボンファイバーを含有するものである。

このような構成とすることにより、負極が膨張した際にも、負極における電子伝導性を確保することができ、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。

【0022】

更に、本発明の非水電解質二次電池の第8の好適形態は、正極が、コバルトと、ニッケル、マンガン又は鉄、及びこれらの任意の組合せに係るものを含むリチウム遷移金属複合酸化物を含有するものである。

このような構成とすることにより、正極と非水電解質との間の酸化分解を抑制することができるため、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。

【0023】

また、本発明の非水電解質二次電池の第9の好適形態は、上述のその他の材料が、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリイミ

ド又はポリアクリロニトリル、及びこれらの任意の組合せに係るものを含むものである。

このような構成とすることにより、正極と物理的に接触するセパレータの酸化分解を抑制することができるため、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。

【0024】

更に、本発明の非水電解質二次電池の第10の好適形態は、非水電解質が、ハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体を含むものである。

このような構成とすることにより、負極の活性な部分でこれらが分解して被膜を形成し、非水電解質の分解を抑制するため、更に優れたサイクル特性を有するものとなる。

【0025】

以下、本発明の非水電解質二次電池の若干の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

図1は、本発明の非水電解質二次電池の第1の実施形態であって、円筒型二次電池の一例を示す断面図である。

同図に示すように、この二次電池は、外装部材の一部であって、ほぼ中空円柱状の電池缶31の内部に、電池素子20を有している。電池素子20は、正極21と負極22とが三層構造を有する三層セパレータ24を介して対向して位置し、図示しない非水電解質を含むものである。

また、詳しくは後述するが、電池素子20は、正極21と負極22との間の少なくとも1つの位置に図示しない多孔質絶縁層を有する。

なお、電池素子20から非水電解質を除いたものを巻回電極体20Aということにする。

【0026】

電池缶31は、例えばニッケルのめっきが施された鋼により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶31の内部には、電池素子20を上下から挟むように絶縁板11が配置されている。

また、電池缶31の開放端部には、外装部材の一部を構成する電池蓋32と、この電池蓋32の内側に設けられた安全弁機構12及び熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)13とが、ガスケット14を介してかしめて取り付けられており、電池缶31の内部は密封されている。

【0027】

電池蓋32は、例えば電池缶31と同様の材料により構成されている。安全弁機構12は、熱感抵抗素子13を介して電池蓋32と電氣的に接続されており、内部短絡又は外部からの加熱などにより電池内部の圧力が一定以上となった場合に、ディスク板12Aが回転して電池蓋32と電池素子20との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子13は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット14は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0028】

電池素子20は、例えばセンターピン15を中心にして巻回されている。電池素子20の正極21にはアルミニウムなどより成る正極リード16が接続されており、負極22には銅やニッケル、ステンレスなどより成る負極リード17が接続されている。正極リード16は安全弁機構12に溶接されることにより電池蓋32と電氣的に接続されており、負極リード17は電池缶31に溶接され電氣的に接続されている。

【0029】

図2は、図1に示した円筒型二次電池における巻回電極体の一部を拡大して示す断面図である。

同図に示すように、巻回電極体20Aは、正極21と負極22と三層セパレータ24と多孔質絶縁層25とを有する。

ここで、正極21は、対向する一对の面を有する正極集電体21Aの両面に正極活物質

層21Bが被覆された構造を有している。正極集電体21Aは、例えばアルミニウム箔などの金属箔により構成される。なお、図示しないが、正極集電体には、長手方向における一方の端部に正極活物質層が被覆されずに露出している部分があり、この露出部分に上述した正極リードが取り付けられている。

また、正極21と同様に、負極22も対向する一对の面を有する負極集電体22Aの両面に負極活物質層22Bが被覆された構造を有している。負極集電体22Aは、例えば銅箔、ニッケル箔又はステンレス箔などの金属箔により構成される。負極集電体には、長手方向における一方の端部に負極活物質層が被覆されずに露出している部分があり、この露出部分に上述した負極リードが取り付けられている。

更に、多孔質絶縁層25は、正極21と負極22との間の少なくとも1つの位置の一例である負極22と三層セパレータ24との間に位置している。

なお、図示しないが、正極及び負極において、対向する一对の面を有する正極集電体及び負極集電体のそれぞれ片面に、それぞれ正極活物質層及び負極活物質層が被覆された構造を有するようにしてもよい。また、図示しないが、多孔質絶縁層は、正極と負極との間の他の例である正極と三層セパレータとの間に位置していてもよく、正極と三層セパレータ及び負極と三層セパレータの間の双方に位置していてもよい。更に、図示しないが、多孔質絶縁層は、正極及び負極の片面に位置していてもよい。

【0030】

〔正極〕

正極活物質層21Bは、例えば正極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な正極材料を含んでおり、必要に応じて導電剤と結着剤を含んでいてもよい。

ここで、正極活物質、導電剤及び結着剤は均一に分散していればよく、その混合比は問わない。

【0031】

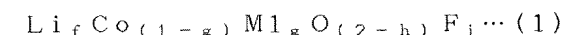
正極活物質として用いられるリチウムを吸蔵及び放出可能な正極材料としては、目的とする電池の種類に応じて、例えば、リチウム酸化物、リチウムリン酸化物、リチウム硫化物又はリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。エネルギー密度を高くするには、リチウムと遷移金属元素と酸素(O)とを含むリチウム含有化合物が好ましく、中でも、遷移金属元素として、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)及び鉄(Fe)から成る群のうちの少なくとも1種を含むものであればより好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えば、(1)～(3)に示した平均組成で表される層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物、(4)に示した平均組成で表されるスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物、又は(5)に示した平均組成で表されるオリビン型の構造を有するリチウム複合リン酸塩などが挙げられ、具体的には、 $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 Li_aCoO_2 ($a \approx 1$)、 Li_bNiO_2 ($b \approx 1$)、 $\text{Li}_{c1}\text{Ni}_{c2}\text{Co}_{1-c2}\text{O}_2$ ($c1 \approx 1$, $0 < c2 < 1$)、 $\text{Li}_d\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($d \approx 1$) 又は $\text{Li}_e\text{F}_e\text{PO}_4$ ($e \approx 1$) などがある。

【0032】

また、高いエネルギー密度が得られるという観点から、正極活物質として、(1)に示したリチウム遷移金属複合酸化物を含有することが好ましい。更に、正極活物質として、(2)～(5)に示すリチウム含有化合物を更に混合して用いることもできる。

更にまた、より高い電極充填性とサイクル特性が得られるという観点から、(1)～(5)に示したリチウム含有化合物のいずれかより成る芯粒子の表面を他のリチウム含有化合物のいずれかより成る微粒子で被覆した複合粒子としてもよい。

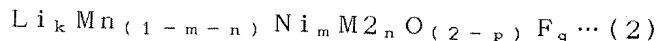
【0033】



(式中、Mlは、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウ

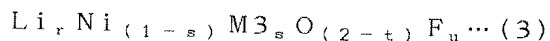
ム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びタングステン(W)から成る群のうちの少なくとも1種を表す。f、g、h及びjは、 $0.8 \leq f \leq 1.2$ 、 $0 \leq g < 0.5$ 、 $-0.1 \leq h \leq 0.2$ 、 $0 \leq j \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、fの値は完全放電状態における値を表している。)

【0034】



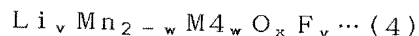
(式中、M2は、コバルト(Co)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びタングステン(W)から成る群のうちの少なくとも1種を表す。k、m、n、p及びqは、 $0.8 \leq k \leq 1.2$ 、 $0 < m < 0.5$ 、 $0 \leq n \leq 0.5$ 、 $m+n < 1$ 、 $-0.1 \leq p \leq 0.2$ 、 $0 \leq q \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、kの値は完全放電状態における値を表している。)

【0035】



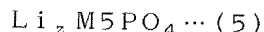
(式中、M3は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びタングステン(W)から成る群のうちの少なくとも1種を表す。r、s、t及びuは、 $0.8 \leq r \leq 1.2$ 、 $0.005 \leq s \leq 0.5$ 、 $-0.1 \leq t \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、rの値は完全放電状態における値を表している。)

【0036】



(式中、M4は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びタングステン(W)から成る群のうちの少なくとも1種を表す。v、w、xおよびyは、 $0.9 \leq v \leq 1.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq x \leq 4.1$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、vの値は完全放電状態における値を表している。)

【0037】



(式中、M5は、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、タングステン(W)及びジルコニウム(Zr)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。zは、 $0.9 \leq z \leq 1.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、zの値は完全放電状態における値を表している。)

【0038】

また、導電剤としては、例えばカーボンブラック又はグラファイトなどの炭素材料等が用いられる。更に、結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデントリフルオリド等が用いられる。

【0039】

[負極]

負極活物質層22Bは、負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な負極材料のいずれか1種又は2種以上を含んでおり、正極活物質層と同様に、必要に応じて、導電剤と結着剤を含んでもよい。更に粘度調整剤などの充電に寄与しない

他の材料を含んでいてもよい。ここで、例えば負極活物質、導電剤及び結着剤は均一に分散していればよく、その混合比は問わない。

【0040】

リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、天然若しくは人造黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維又は活性炭などの炭素材料が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークス又は石油コークスなどがある。有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいい、一部には難黒鉛化性炭素又は易黒鉛化性炭素に分類されるものもある。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好なサイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。また、難黒鉛化性炭素は、優れた特性が得られるので好ましい。更にまた、充放電電位が低いもの、具体的には充放電電位がリチウム金属に近いものが、電池の高エネルギー密度化を容易に実現することができるので好ましい。

また、例えば黒鉛の平均粒径は、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $30 \mu\text{m}$ を超えると、非水電解質の界面が十分に形成されないことがあり、 $10 \mu\text{m}$ 未満であると、非水電解質の過剰な分解反応を防ぐことができないことがある。

【0041】

リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料としては、また、リチウムを吸蔵及び放出することが可能であり、金属元素及び半金属元素のうちの少なくとも1種を構成元素として含む材料も挙げられる。このような材料を用いれば、高いエネルギー密度を得ることができるからである。特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。この負極材料は金属元素又は半金属元素の単体でも合金でも化合物でもよく、また、これらの1種又は2種以上の相を少なくとも一部に有するようなものでもよい。なお、本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とを含むものも含める。また、非金属元素を含んでいてもよい。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物又はそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0042】

この負極材料を構成する金属元素又は半金属元素としては、例えば、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)又は白金(Pt)が挙げられる。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0043】

中でも、この負極材料としては、短周期型周期表における4B族の金属元素又は半金属元素を構成元素として含むものが好ましく、特に好ましいのはケイ素(Si)及びスズ(Sn)の少なくとも一方を構成元素として含むものである。ケイ素(Si)及びスズ(Sn)は、リチウム(Li)を吸蔵及び放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

【0044】

スズ(Sn)の合金としては、例えば、スズ(Sn)以外の第2の構成元素として、ケイ素(Si)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)、マグネシウム(Mg)、バナジウム(V)、ガリウム(Ga)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、セリウム(Ce)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(

W)及びクロム(Cr)から成る群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。ケイ素(Si)の合金としては、例えば、ケイ素(Si)以外の第2の構成元素として、スズ(Sn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ゲルマニウム(Ge)、ビスマス(Bi)、アンチモン(Sb)及びクロム(Cr)から成る群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

【0045】

スズ(Sn)の化合物又はケイ素(Si)の化合物としては、例えば、酸素(O)、炭素(C)、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)又はリン(P)を含むものが挙げられ、スズ(Sn)又はケイ素(Si)に加えて、上述した第2の構成元素を含んでもよい。

【0046】

中でも、この負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成元素として含むCoSnC含有材料であって、炭素の含有量が9.9~29.7%以下であり、且つスズとコバルトとの合計含有量100重量部に対して、コバルトの含有量が30~70重量部であるCoSnC含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

【0047】

このCoSnC含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ、ゲルマニウム、チタン、モリブデン、アルミニウム、リン(P)、ガリウム(Ga)又はビスマスが好ましく、2種以上を含んでもよい。負極放電容量又はサイクル特性を更に向上させることができるからである。

【0048】

なお、このCoSnC含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低い又は非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このCoSnC含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素又は半金属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集又は結晶化することによるものであると考えられるが、炭素が他の元素と結合することにより、そのような凝集又は結晶化を抑制することができるからである。

【0049】

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)が挙げられる。XPSでは、炭素の1s軌道(C1s)のピークは、グラファイトであれば、金原子の4f軌道(Au4f)のピークが84.0eVに得られるようにエネルギー較正された装置において、284.5eVに現れる。また、表面汚染炭素であれば、284.8eVに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素又は半金属元素と結合している場合には、C1sのピークは、284.5eVよりも低い領域に現れる。即ち、CoSnC含有材料について得られるC1sの合成波のピークが284.5eVよりも低い領域に現れる場合には、CoSnC含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素又は半金属元素と結合している。

【0050】

なお、XPS測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC1sのピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC1sのピークを284.8eVとし、これをエネルギー基準とする。XPS測定では、C1sのピークの波形は、表面汚染炭素のピークとCoSnC含有材料中の炭素のピークとを含んだ形として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、CoSnC含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準(284.8eV)とする。

【0051】

また、導電剤としては、例えばカーボンファイバー、黒鉛繊維、金属繊維、金属粉末などが挙げられる。更に、結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子化合物や、スチレンブタジエンゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴムなどが挙げられる。特に、1, 3-ブタジエンの共重合体構造を有する合成ゴムは上述したように結着性に優れるため望ましい。更にまた、粘度調整剤としては、例えばカルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。

【0052】

〔三層セパレータ〕

三層セパレータ24は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものであって、ポリエチレンとその他の材料とを含有すると共に三層構造を有することを要する。

上記その他の材料としては、例えばポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、アラミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリルなどを挙げることができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合ないし重合させて用いることもできる。更に、アルミナやシリカなどの金属酸化物に代表されるセラミックの少なくとも1種が含まれていてもよい。例えば金属酸化物を含む場合に、セパレータの全体にほぼ均一に金属酸化物粒子が含まれていてもよく、例えば多層状をなし、その一部の層に含まれるなどセパレータの一部に偏在していてもよい。なお、ポリオレフィン性の多孔質膜は、ショート防止効果に優れ、且つシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。

また、特に限定されるものではないが、典型的にはポリエチレン層を中間層とし、その両面に上記その他の材料から成り同一組成である層を設けることが好ましい。

【0053】

〔多孔質絶縁層〕

多孔質絶縁層25は、絶縁性の金属酸化物を含むことを要する。かかる金属酸化物としては、例えばアルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、ジルコニアなどを挙げることができる。また、これらを含む多孔質絶縁層を形成する際には、多孔性や絶縁性を確保し得れば、例えばバインダーを用いてもよい。このようなバインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどを用いることができる。

これらは単独で用いてもよく、混合ないし重合させて用いてもよい。

なお、多孔質絶縁層における多孔性はリチウムイオンを通過させるものであれば、特に限定されるものではなく、上記セパレータと同程度の多孔性を有していればよい。また、多孔質絶縁層における絶縁性については、セパレータと同程度であることが好ましい。更に、多孔質絶縁層は、セパレータよりも耐熱収縮性に優れていることが好ましい。三層セパレータと異なり、多孔質絶縁層は、その内部に耐熱性を向上させ得る金属酸化物が含まれているので、セパレータよりも多孔質絶縁層の耐熱収縮性を優れたものとすることができる。

【0054】

〔非水電解質〕

非水電解質は、例えば上述した三層セパレータ24や多孔質絶縁層25、正極活物質層21B及び負極活物質層22Bの全部又は一部などに含有されている。このような非水電解質としては、例えば非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水電解液を用いることができる。

【0055】

電解質塩としては、電解液の高いイオン伝導性が得られるという観点から、例えば六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を含んでいるものを用いることが好ましい。

【0056】

六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)の濃度は、電解液において、0.1～2.0m

0.1/kgの範囲内であることが好ましい。この範囲内でイオン伝導性をより高くすることができるからである。

【0057】

電解質塩としては、更に他の電解質塩を混合して用いてもよい。他の電解質塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl 、 LiSiF_6 、ジフルオロ[オキシラト-O, O']ホウ酸リチウム、リチウムビスオキサレートボレート、 LiBr などが挙げられる。他の電解質塩は、1種を単独で混合して用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

【0058】

非水溶媒としては、例えば炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの環状の炭酸エステルを用いることができ、炭酸エチレン及び炭酸プロピレンのうちの一方、特に両方を混合して用いることが好ましい。サイクル特性を向上させることができるからである。

【0059】

非水溶媒としては、また、これらの環状の炭酸エステルに加えて、例えば炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピルなどの鎖状の炭酸エステルを混合して用いることが好ましい。高いイオン伝導性を得ることができるからである。

【0060】

これらの他にも、非水溶媒としては、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、炭酸ブチレン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、フルオロベンゼン、ジメチルスルフォキシド、リン酸トリメチルなどが挙げられる。

なお、非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

【0061】

中でも、比誘電率が30以上の高誘電率溶媒と、粘度が $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の低粘度溶媒とを混合して用いることが好ましい。これにより高いイオン伝導性を得ることができるからである。高誘電率溶媒としては、例えば環式化合物が挙げられ、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの環状炭酸エステル、または4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-トリフルオロメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンなどのハロゲン原子を有する環状の炭酸エステル誘導体が好ましく、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-クロロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンがより好ましく、特に、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オンが望ましい。耐酸化性が高く、分解されにくいからである。

また、低粘度溶媒としては、例えば鎖式化合物が挙げられ、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチルなどの鎖状炭酸エステルが好ましい。高誘電率溶媒及び低粘度溶媒についても、1種を単独で用いてもよいが、2種以上を混合して用いてもよい。

【0062】

非水電解質は液状であってもよいが、ゲル状であってもよい。ゲル状の非水電解質は、非水電解液をマトリクス高分子でゲル化して成る。

ゲル状の非水電解質は、非水電解液が、マトリクス高分子に含浸ないしは保持されるようになっている。かかるマトリクス高分子の膨潤やゲル化ないしは非流動化により、得ら

れる電池で非水電解質の漏液が起こるのを効果的に抑制することができる。

上述した非水電解液としてはリチウムイオン二次電池に一般的に使用されるものを用いることができる。

【0063】

ゲル状非水電解質は、上述の非水電解液をマトリクス高分子でゲル化して用いる。マトリクス高分子は、上記非水溶媒に上記電解質塩が溶解されて成る非水電解液に相溶可能であり、ゲル化できるものであればよい。このようなマトリクス高分子としては、ポリフッ化ビニリデン又はビニリデンフルオライドとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイド又はポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物やアクリレート系高分子化合物、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリルを繰り返し単位に含むポリマーが挙げられる。

具体的には、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体や、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとモノクロトリフルオロエチレンとの共重合体、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとモノメチルマレイン酸エステルとの共重合体などを挙げることができる。

特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

このようなポリマーは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0064】

次に、上述した二次電池の製造方法の一例につき説明する。

上述した円筒型二次電池は、以下のようにして製造することができる。

まず、正極21を作製する。例えば粒子状の正極活物質を用いる場合には、正極活物質と必要に応じて導電剤及び結着剤とを混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーを作製する。

次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層21Bを形成する。

【0065】

また、負極22を作製する。例えば粒子状の負極活物質を用いる場合には、負極活物質と必要に応じて導電剤及び結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンや水などの分散媒に分散させて負極合剤スラリーを作製する。この後、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層22Bを形成する。

【0066】

更に、多孔質絶縁層25を作製する。例えば絶縁性の金属酸化物とバインダーとを混合し、N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて混合液を作製する。次いで、上記得られた負極22にグラビアローラで多孔質絶縁層25を形成する。

【0067】

次いで、正極集電体21Aから正極リード16を導出し、負極集電体22Aから負極リード17を導出する。その後、例えば、正極21と負極22とを三層セパレータ24を介して巻回して巻回電極体20Aを形成し、正極リード16の先端部を安全弁機構12に溶接すると共に、負極リード17の先端部を電池缶31に溶接して、巻回した正極21及び負極22を一对の絶縁板11で挟み電池缶31の内部に収納する。正極21及び負極22を電池缶31の内部に収納した後、図示しない非水電解液を電池缶31の内部に注入し、三層セパレータ24や多孔質絶縁層25などに含浸させる。その後、電池缶31の開口端部に電池蓋32、安全弁機構12及び熱感抵抗素子13をガスケット14を介してかしめることにより固定する。これにより、図1及び図2に示した円筒型二次電池が完成する。

【0068】

なお、このような二次電池は、以下のように作製することもできる。

上述したように巻回電極体20Aを電池缶31に収納し、非水電解液を最後に電池缶に注入するのではなく、ゲル状の非水電解質を正極21及び負極22に形成し、正極21と負極22とを三層セパレータ24を介して巻回して電池素子20を形成し、これを電池缶31に収納してもよい。

【0069】

図3は、本発明の非水電解質二次電池の第2の実施形態であって、ラミネート型二次電池の一例を示す分解斜視図である。

同図に示すように、この二次電池は、正極リード16と負極リード17が取り付けられた電池素子20をフィルム状の外装部材30の内部に封入して構成されている。正極リード16及び負極リード17は、外装部材30の内部から外部に向かって、例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード16及び負極リード17は、例えばアルミニウム(A1)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)又はステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成される。

【0070】

外装部材30は、例えばナイロンフィルム、アルミニウム箔及びポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形のラミネートフィルム33により構成されている。外装部材30は、例えばポリエチレンフィルム側と電池素子20とが対向するように配設されており、各外縁部が融着又は接着剤により互いに接合されている。

外装部材30と正極リード16及び負極リード17との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム34が挿入されている。密着フィルム34は、正極リード16及び負極リード17に対して密着性を有する材料により構成され、例えば正極リード16及び負極リード17が上述した金属材料から構成される場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン又は変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

【0071】

なお、外装部材30は、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造、例えば金属材料を有さないラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルム又は金属フィルムなどにより構成してもよい。

ここで、ラミネートフィルムの一般的な構成は、外装層／金属箔／シーラント層の積層構造で表すことができ(但し、外装層及びシーラント層は複数層で構成されることがある。)、上記の例では、ナイロンフィルムが外装層、アルミニウム箔が金属箔、ポリエチレンフィルムがシーラント層に相当する。

なお、金属箔としては、耐透湿性のバリア膜として機能すれば十分であり、アルミニウム箔のみならず、ステンレス箔、ニッケル箔及びメッキを施した鉄箔などを使用することができるが、薄く軽量で加工性に優れたアルミニウム箔を好適に用いることができる。

【0072】

外装部材として、使用可能な構成を(外装層／金属箔／シーラント層)の形式で列挙すると、Ny(ナイロン)／A1(アルミニウム)／CPP(無延伸ポリプロピレン)、PET(ポリエチレンテレフタレート)／A1／CPP、PET／A1／PET／CPP、PET／Ny／A1／CPP、PET／Ny／A1／Ny／CPP、PET／Ny／A1／Ny／PE(ポリエチレン)、Ny／PE／A1／LLDPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、PET／PE／A1／PET／LDPE(低密度ポリエチレン)、及びPET／Ny／A1／LDPE／CPPなどがある。

【0073】

図4は、図3に示した電池素子20のIV-IV線に沿った模式的な断面図である。同図に示すように、電池素子20は、正極21と負極22と非水電解質から成る非水電解質層23及び三層セパレータ24を介して対向して位置し、巻回されているものであり、最外周部は保護テープ26により保護されている。また、負極22は、その片面又は両面に多孔質絶縁層25を有している。

なお、各構成の詳細は、第1の実施形態と同様であるため、説明は省略する。

【0074】

また、上述したラミネート型二次電池は、以下のようにして製造することができる。

まず、正極21を作製する。例えば粒子状の正極活物質を用いる場合には、正極活物質と必要に応じて導電剤及び結着剤とを混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーを作製する。

次いで、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層21Bを形成する。

【0075】

また、負極22を作製する。例えば粒子状の負極活物質を用いる場合には、負極活物質と必要に応じて導電剤及び結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンや水などの分散媒に分散させて負極合剤スラリーを作製する。この後、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層22Bを形成する。

【0076】

更に、多孔質絶縁層25を作製する。例えば絶縁性の金属酸化物とバインダーとを混合し、N-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて混合液を作製する。次いで、上記得られた負極22にグラビアローラで多孔質絶縁層25を形成する。

【0077】

次いで、正極21に正極リード16を取り付けるとともに、負極22に負極リード17を取り付けた後、三層セパレータ24、正極21、三層セパレータ24及び負極22を順次積層して巻回し、最外周部に保護テープ26を接着して巻回電極体20Aを形成する。更に、この巻回電極体20Aをラミネートフィルム33で挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とする。

【0078】

しかる後、六フッ化リン酸リチウムなどの電解質塩と、炭酸エチレンなどの非水溶媒を含む非水電解質を準備し、ラミネートフィルム33の開口部から巻回電極体20Aの内部に注入して、ラミネートフィルム33の開口部を熱融着し封入する。これにより、非水電解質組成物層23が形成され、図3及び図4に示したラミネート型二次電池が完成する。

【0079】

なお、この二次電池は次のようにして製造してもよい。

上述したように巻回電極体20Aを作製してから非水電解質を注入するのではなく、正極21及び負極22の上、又は三層セパレータ24に、六フッ化リン酸リチウムなどの電解質塩及び炭酸エチレンなどの非水溶媒を含有する非水電解液と高分子マトリクスモノマー又はポリマーとを含む非水電解質層23を形成した後に巻回し、ラミネートフィルム33の内部に封入するようにしてもよい。

【0080】

以上に説明した二次電池では、充電を行うと、正極活物質層21Bからリチウムイオンが放出され、図示しない非水電解質や非水電解質層23を介して負極活物質層22Bに吸蔵される。放電を行うと、負極活物質層22Bからリチウムイオンが放出され、非水電解質を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。

【実施例】

【0081】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。具体的には、以下の各例に記載したような操作を行い、図1及び図2に示したような円筒型二次電池を作製し、その性能を評価した。

【0082】

(実施例1-1～実施例1-4)

<正極の作製>

まず、炭酸リチウム0.5molと炭酸コバルト1molとを混合し、次いで、この混合物を空気雰囲気下、890℃で5時間焼成して、リチウムコバルト複合酸化物(LiC

oO₂)を合成し、しかる後、これを平均粒径10μmの粉末にした。

なお、得られたリチウムコバルト複合酸化物についてX線回折測定を行った結果、JCPDSファイルに登録されたリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)のスペクトルと良く一致していた。

得られた粉末を芯粒子として、その表面にLiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂微粒子を高速気流中、衝撃法によって被覆して、正極活物質であるLiCoO₂の複合粒子を作製した。

【0083】

次に、このLiCoO₂の複合粒子94重量部と、導電剤としてケッチェンブラック(アモルファス性炭素粉)3重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを得た。次いで、得られた正極合剤スラリーを、厚み20μmの帯状のアルミニウム箔より成る正極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥し、圧縮成型して、正極活物質層を形成し、正極を作製した。その後、正極集電体の一端にアルミニウム製の正極リードを取り付けた。

【0084】

<負極の作製>

また、負極活物質として平均粒径20μmの粒状天然黒鉛粉末(三菱化学製10-17G)96重量部と、導電剤としてカーボンファイバー(昭和電工製SDG-H)1重量部と、結着材としてスチレン-ブタジエン共重合体のアクリル酸変性体(日本ゼオン(株)製のBM-400B、固形分40%)1.5重量部と、粘度調整剤としてカルボキシメチルセルロース1.5重量部とを混合し、適量の水に分散させて負極合剤スラリーを得た。次いで、得られた負極合剤スラリーを、厚み15μmの帯状の銅箔より成る負極集電体の両面に均一に塗布し、乾燥し、圧縮成型して、負極活物質層を形成し、負極を作製した。その際、正極活物質の量と負極活物質の量とを調整し、完全充電時における開回路電圧(すなわち電池電圧)を下記に示す表1中の値となるように設計した。

【0085】

<多孔質絶縁層の作製>

絶縁性の金属酸化物としてアルミナ粒子粉末80重量部と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン20重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散させて混合液を得た。次いで、上記得られた負極にコーターで塗布し、グラビアローラで膜厚を制御し、次いで、120℃雰囲気乾燥器に負極を通して溶媒を除去し、負極に5μm厚さの多孔質絶縁層を形成した。その後、負極集電体の一端にニッケル製の負極リードを取り付けた。

【0086】

<非水電解質の作製>

非水電解質としては、炭酸エチレン：炭酸プロピレン：炭酸ジメチル：炭酸エチルメチル：4-フルオロ-1,3-ジオキサラン-2-オン(FEC)=25：5：60：5：5(重量比)の割合で混合した非水溶媒に、LiPF₆を濃度が1.2mol/kgとなるように溶解させた非水電解液を用いた。

【0087】

<電池の組み立て>

得られた正極と負極を、三層構造を有する微多孔性セパレータ(厚さ：15μm、構成：ポリプロピレン(PP)/ポリエチレン(PE)/ポリプロピレン(PP))を介して積層して多数巻き取り、巻回電極体(外径：17.5mm)を作製した。この巻回電極体を一對の絶縁板で挟み、負極リードをニッケルめっきした鋼製の電池缶の底部に溶接すると共に、正極リードを安全弁機構の突起部に溶接し、電池缶に入れた。その後、この電池缶に得られた非水電解液を減圧方式により注入後、絶縁封口ガスケットを介して電池蓋を鋼製の電池缶にかしめ、安全弁機構、熱感抵抗素子及び電池蓋を固定し、各例の円筒型二次電池(直径：18mm、高さ：65mm)を得た。

【0088】

(実施例2-1～実施例2-4)

多孔質絶縁層の作製に当たり、負極に代えて正極を用い、正極に形成したこと以外は、それぞれ実施例1-1～実施例1-4と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。

【0089】

(比較例1-1～比較例1-4)

多孔質絶縁層の作製を行わず、電池の組み立てに当たり、三層構造を有する微多孔性セパレータ(厚さ:15 μ m、構成;PP/PE/PP)に代えて、三層構造を有する微多孔性セパレータ(厚さ:20 μ m、構成;PP/PE/PP)を用いたこと以外は、それぞれ実施例1-1～実施例1-4と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。

【0090】

(比較例2-1～比較例2-4)

電池の組み立てに当たり、三層構造を有する微多孔性セパレータ(厚さ:15 μ m、構成;PP/PE/PP)に代えて、単層構造を有する微多孔性セパレータ(厚さ:15 μ m、構成:PE)を用いたこと以外は、それぞれ実施例1-1～実施例1-4と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。

【0091】

(比較例3-1～比較例3-4)

多孔質絶縁層の作製に当たり、負極に代えて正極を用い、正極に形成し、電池の組み立てに当たり、三層構造を有する微多孔性セパレータ(厚さ:15 μ m、構成;PP/PE/PP)に代えて、単層構造を有する微多孔性セパレータ(厚さ:15 μ m、構成:PE)を用いたこと以外は、それぞれ実施例1-1～実施例1-4と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。

【0092】

(比較例4-1～比較例4-5)

正極及び負極の作製に当たり、正極活物質の量と負極活物質の量とを調整し、完全充電時における開回路電圧(すなわち電池電圧)を下記に示す表1中の値となるように設計したこと以外は、それぞれ実施例1-1、実施例2-1、比較例1-1、比較例2-1及び比較例3-1と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。各例の仕様を表1に示す。

【0093】

【表1】

実施例 1-1	充電上限電圧 (V)	正極	正極-セパレータ間 多孔質絶縁層	多孔質絶縁層厚み (μm)	セパレータ 厚み (μm)	負極-セパレータ間 多孔質絶縁層	多孔質絶縁層厚み (μm)	非水電解質	サイクル特性 (%)	貫通シオート 安全性
実施例 1-2	4.25	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	95	—
実施例 1-3	4.35	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	89	OK
実施例 1-4	4.50	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	72	—
実施例 2-1	4.60	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	80	—
実施例 2-2	4.25	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	95	—
実施例 2-3	4.35	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	88	NG
実施例 2-4	4.50	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	70	—
比較例 1-1	4.60	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	58	—
比較例 1-2	4.25	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	20	無し	—	FEC有り	91	—
比較例 1-3	4.35	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	20	無し	—	FEC有り	67	NG
比較例 1-4	4.50	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	20	無し	—	FEC有り	48	—
比較例 2-1	4.60	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	20	無し	—	FEC有り	37	—
比較例 2-2	4.25	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	76	—
比較例 2-3	4.35	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	51	—
比較例 2-4	4.50	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	26	—
比較例 3-1	4.60	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	6	—
比較例 3-2	4.25	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	78	—
比較例 3-3	4.35	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	53	—
比較例 3-4	4.50	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	28	—
比較例 4-1	4.60	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	6	—
比較例 4-2	4.20	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	94	OK
比較例 4-3	4.20	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	94	OK
比較例 4-4	4.20	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	20	無し	—	FEC有り	94	OK
比較例 4-5	4.20	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	無し	—	15	有り	5	FEC有り	93	OK
比較例 4-6	4.20	LiNi0.5Mn0.5O2被覆 LiCoO2	有り	5	15	無し	—	FEC有り	93	OK

〔性能評価〕

上記各例の円筒型二次電池について、サイクル特性値(%)及び貫通ショート安全性を以下のようにして評価した。

【0095】

＜サイクル特性評価＞

25℃の環境中において、所定電圧、2000mAで定電流定電圧充電を行い、引き続き1500mAの定電流で電池電圧が3Vに達するまで定電流放電を行い、この充放電を繰り返した。1サイクル目の放電容量と100サイクル目の放電容量とから、次の式〔1〕により放電容量維持率を算出し、これをサイクル特性値(%)とした。得られた結果を表1に併記する。

$$\text{サイクル特性値}(\%) = (100\text{サイクル目の放電容量}) / (1\text{サイクル目の放電容量}) \times 100(\%) \dots [1]$$

【0096】

＜貫通ショート安全性＞

満充電された円筒型二次電池を、5φの釘で、電池の長手軸に垂直に、30mm/秒以上の速度で、中心を完全に貫通させた。電池の状態を確認し、火花、煙、発火が確認されれば「NG」、確認されなければ「OK」とした。得られた結果を表1に併記する。

【0097】

表1より、本発明の範囲に属する実施例1-1～実施例1-4及び実施例2-1～実施例2-4は、本発明外の比較例1-1～比較例1-4、比較例2-1～比較例2-4及び比較例3-1～比較例3-4と比較して、各充電電圧において、優れたサイクル特性を有することが分かる。

また、実施例1-1～実施例1-4及び及び実施例2-1～実施例2-4と、比較例2-1～比較例2-4において、サイクル後のセパレータを調べたところ、比較例2-1～比較例2-4のセパレータにおいてはセパレータが酸化されて微小ショートが起きていることが分かり、これにより、サイクル特性が低下していたことが分かった。

更に、正極側と負極側のいずれに多孔質絶縁層を設けた場合においても、サイクル特性があまり変わらないことが分かるが、貫通ショート安全性の結果から、負極側に多孔質絶縁層を設けた場合に貫通ショート安全性が向上することが分かる。これは正極活物質に比較して、負極活物質は電気伝導性が良いため、ショート時の発熱量が大きく、正極に比べて保護した場合の効果が高いからであると考えられる。

【0098】

(実施例3-1～実施例3-4)

多孔質絶縁層の作製に当たり、表2に示すように多孔質絶縁層の厚みを変化させ、電池の組み立てに当たり、表2に示すように厚みの異なるセパレータを用いたこと以外は、実施例1-2と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。

【0099】

(実施例3-5及び実施例3-6)

多孔質絶縁層の作製に当たり、表2に示すように多孔質絶縁層に含まれる金属酸化物の種類を変えたこと以外は、実施例1-2と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。各例の仕様を実施例1-2の仕様と共に表2に示す。また、上記同様にサイクル特性値を測定・算出した。得られた結果を表2に併記する。

【0100】

【表2】

	金属酸化物	セパレータ厚み (μm)	多孔質絶縁層厚み (μm)	サイクル特性 (%)
実施例 3-1	アルミナ	19	1	82
実施例 3-2	アルミナ	18	2	87
実施例 1-2	アルミナ	15	5	89
実施例 3-3	アルミナ	12	8	80
実施例 3-4	アルミナ	6	14	71
実施例 3-5	シリカ	15	5	87
実施例 3-6	チタニア	15	5	86

【0101】

表2より、多孔質絶縁層の厚みは1～8 μm が好ましいことが分かった。多孔質絶縁層の厚みが厚い場合に、サイクル特性が低下する理由としては、PP/PE/PPの三層セパレータの厚みが薄くなるため、正極側での耐酸化性が低下するためであると考えられる。

一方、多孔質絶縁層の厚みが薄い場合に、サイクル特性が低下する理由としては、絶縁層の透気度がセパレータに比べて低く、絶縁層が厚くなった場合に十分なリチウムイオンの拡散が十分でないためであると考えられる。

また、実施例1-2と実施例3-5及び実施例3-6とを比較した場合に、サイクル特性に差は見られなかった。絶縁性であり、電池内で安定であり、更にバインダーとの結着性が確保できる適度な粒径を有する金属酸化物であれば、同様の使用が可能と考えられる。

【0102】

(実施例4-1～実施例4-4)

負極の作製に当たり、表3に示すように平均粒径の異なる粒状天然黒鉛粉末を用いたこと以外は、実施例1-2と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。各例の仕様を実施例1-2の仕様と共に表3に示す。また、上記同様にサイクル特性値を測定・算出した。得られた結果を表3に併記する。

【0103】

【表3】

	黒鉛平均粒径 (μm)	サイクル特性 (%)
実施例 4-1	7	72
実施例 4-2	10	88
実施例 1-2	20	89
実施例 4-3	30	83
実施例 4-4	40	68

【0104】

表3より、黒鉛の平均粒径は、10～30 μm が好ましいことが分かった。30 μm を超えると、非水電解質の界面が十分に形成されないことがあり、10 μm 未満であると、非水電解質の過剰な分解反応を防ぐことができないことがあるためと考えられる。

【0105】

(実施例5-1～実施例5-4)

負極の作製に当たり、表4に示すようにカーボンファイバーの含有量を変えた(なお、カーボンファイバーの含有量を増加又は減少させるに際し、天然黒鉛粉末の含有量をそれぞれ減少又は増加させて、負極活物質の割合を一定にした。)こと以外は、実施例1-2と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。

なお、カーボンファイバーを10%添加した場合、電極をうまく作製させることができなかった。各例の仕様を実施例1-2の仕様と共に表4に示す。また、上記同様にサイクル特性値を測定・算出した。得られた結果を表4に併記する。

【0106】

【表4】

	カーボンファイバー含有量 (%)	サイクル特性 (%)
実施例 5-1	0	62
実施例 1-2	1	89
実施例 5-2	2	90
実施例 5-3	5	82
実施例 5-4	10	作製不可

【0107】

表4より、負極合剤におけるカーボンファイバーの含有量は1～5%であることが好ましいことが分かった。カーボンファイバーの添加量に最適値があるのは、添加により膨張時の電極内の電子伝導性の確保が可能になることと、電極作製時に多量に添加すると、塗布前の電極性状が悪化するためであると考えられる。

なお、カーボンファイバーの含有量を10%とした場合、本実施例においては、電極を所望の形状に作製することができなかった。

【0108】

(実施例6-1～実施例6-3)

負極活物質はメカノケミカル反応を利用して合成し、その組成は、表5に示したように変化させた。具体的には、第2の構成元素をコバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、銀、インジウム、セリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、ケイ素又はビスマスと変化させ、第3の構成元素は炭素とした。

【0109】

負極は、得られた負極活物質粉末80重量部と、導電剤として人造黒鉛（ロンザ製 K S-15）14重量部およびアセチレンブラック1重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合し、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、負極集電体に塗布して負極活物質層を形成することにより作製した。他は実施例1-2と同様の操作を繰り返して、各例の円筒型二次電池を得た。

【0110】

【表5】

	負極	負極-セパレータ間 多孔質絶縁層	サイクル特性 (%)
実施例 6-1	50Sn-29.4Co-19.6C	有り	73
実施例 6-2	50Sn-24.4Co-5.0In-19.6C	有り	75
実施例 6-3	49Sn-23.4Co-5.0In-2.0Ti-19.6C	有り	76
比較例 6-1	50Sn-29.4Co-19.6C	無し	57

【0111】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

例えば、上記の実施形態では、負極及び正極を積層して巻回した電池素子を備える場合について説明したが、本発明は、一対の正極と負極とを折り畳んだ若しくは積層した構造を有する平板状の電池素子、又は複数の正極と負極とを積層した積層型の電池素子を備える場合についても、本発明を適用することができる。

また、上記の実施形態では、電池缶やフィルム状の外装部材を用いる場合について説明したが、いわゆる角型、コイン型、ボタン型などの他の形状を有する電池についても同様に本発明を適用することができる。

【0112】

更に、上記実施の形態及び実施例では、負極の容量が、リチウムの吸蔵及び放出による容量成分により表されるいわゆるリチウムイオン二次電池について説明したが、本発明は、負極活物質にリチウム金属を用い、負極の容量が、リチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池、または、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な負極材料の充電容量を正極の充電容量よりも小さくすることにより、負極の容量がリチウムの吸蔵及び放出による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにした二次電池についても同様に適用することができる。

【0113】

更にまた、本発明は、上述の如く、電極反応物質としてリチウムを用いる電池に関するものであるが、本発明の技術的思想は、ナトリウム（Na）若しくはカリウム（K）などの他のアルカリ金属、マグネシウム（Mg）若しくはカルシウム（Ca）などのアルカリ土類金属、又はアルミニウムなどの他の軽金属を用いる場合についても適用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】本発明の非水電解質二次電池の第1の実施形態であって、円筒型二次電池の一例を示す断面図である。

【図2】図1に示した円筒型二次電池における巻回電極体の一部を拡大して示す断面図である。

【図3】本発明の非水電解質二次電池の第2の実施形態であって、ラミネート型二次電池の一例を示す分解斜視図である。

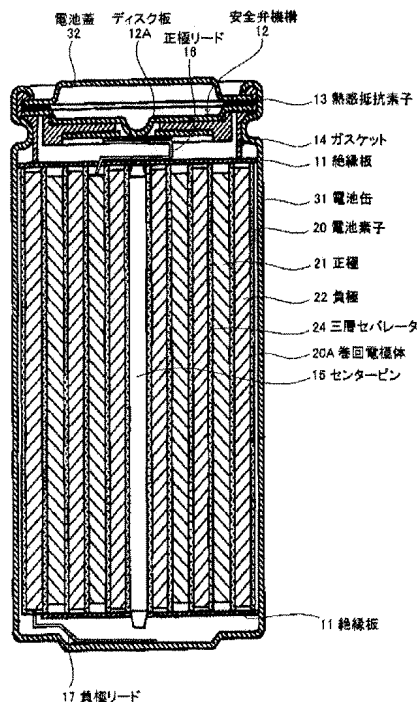
【図4】図3に示した電池素子のI V-I V線に沿った模式的な断面図である。

【符号の説明】

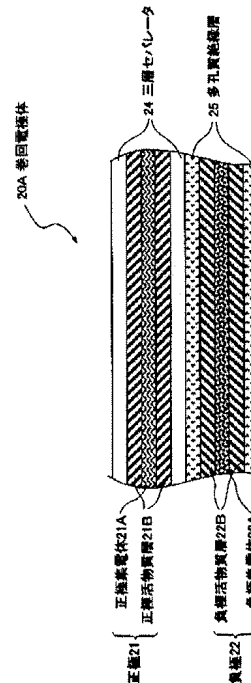
【0115】

11…絶縁板、12…安全弁機構、12A…ディスク板、13…熱感抵抗素子、14…ガスケット、15…センターピン、16…正極リード、17…負極リード、20…電池素子、20A…巻回電極体、21…正極、21A…正極集電体、21B…正極活物質層、22…負極、22A…負極集電体、22B…負極活物質層、23…非水電解質層、24…三層セパレータ、25…多孔質絶縁層、26…保護テープ、30…外装部材、31…電池缶、32…電池蓋、33…ラミネートフィルム、34…密着フィルム

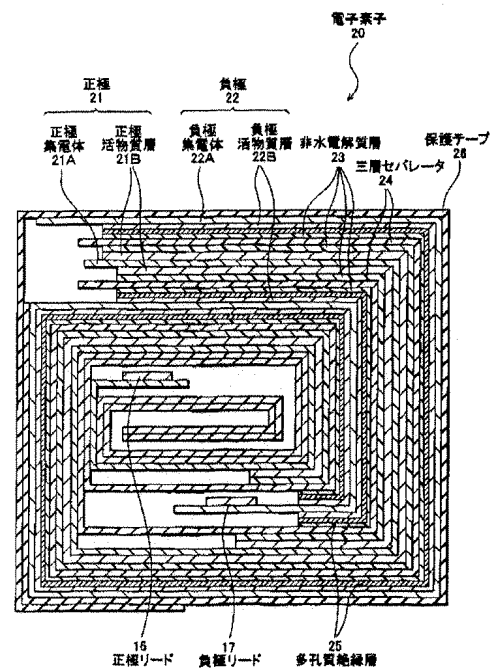
【図1】



【図2】



【例4】



(51)Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
H 0 1 M	4/50	(2006.01)	H 0 1 M	2/16	P	
H 0 1 M	4/52	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z	
C 2 2 C	13/00	(2006.01)	H 0 1 M	4/58	1 0 1	
C 0 1 G	53/00	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z	
H 0 1 M	4/02	(2006.01)	H 0 1 M	4/50	1 0 2	
			H 0 1 M	4/52	1 0 2	
			C 2 2 C	13/00		
			C 0 1 G	53/00	A	
			H 0 1 M	4/58	1 0 3	
			H 0 1 M	4/02	1 0 1	

(72)発明者 尾花 良哲

東京都港区港南 1 丁目 7 番 1 号 ソニー株式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AB02 AB04 AC06 AD04 AE05
 5H021 CC04 CC17 EE02 EE04 EE06 EE07 EE10
 5H029 AJ05 AK01 AK03 AL01 AL06 AL07 AL08 AL11 AM02 AM03
 AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02 BJ14 DJ04 DJ06 DJ08 DJ13
 DJ15 DJ16 EJ04 EJ05 EJ12 EJ14 HJ05 HJ12 HJ18
 5H050 AA07 CA01 CA08 CA09 CB01 CB07 CB08 CB09 CB11 DA03
 DA09 DA10 DA11 DA19 EA10 EA12 EA28 FA04 FA16 FA17
 HA05 HA12 HA18